

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 12 月 29 日 (29.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/113444 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08L 77/00, C08K 3/18, C08G 69/00,
C08L 75/02, 75/04, D01F 6/90, D21H 13/26

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/009296

(22) 国際出願日: 2004 年 6 月 24 日 (24.06.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-180968 2003 年 6 月 25 日 (25.06.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本インキ化学工業株式会社 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒174-8520 東京都板橋区坂下 3 丁目 3 番 5 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中嶋 道也

(NAKASHIMA, Michiya) [JP/JP]; 〒264-0034 千葉県千葉市若葉区原町 7 7 8-2-3 0 3 Chiba (JP). 出村 智 (IDEMURA, Satoshi) [JP/JP]; 〒285-0831 千葉県佐倉市染井野 5-4 7-1 Chiba (JP). 海老根 俊裕 (EBINE, Toshihiro) [JP/JP]; 〒272-0823 千葉県市川市東菅野 2-1 5-2 2 Chiba (JP).

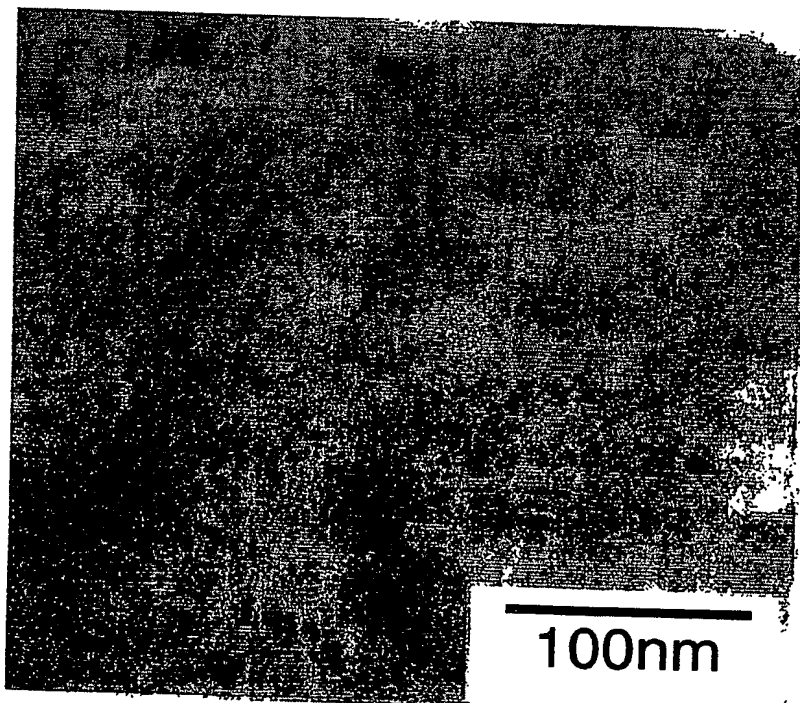
(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒104-8453 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC-INORGANIC COMPOSITE MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 有機無機複合体およびその製造方法



(57) Abstract: An organic-inorganic composite material is disclosed wherein an inorganic compound is finely dispersed in an organic polymer matrix in nanometer order and the inorganic compound content is large. The organic-inorganic composite material has formability and flexibility of organic materials and features of various metal compounds (such as hardness, catalytic power, insulating property, semiconducting property, electron conductivity, ionic conductivity, large specific surface area, high heat resistance, wear resistance, and dimensional stability to temperature changes or moisture absorption) at the same time.

(57) 要約: 有機ポリマーマトリクス中に無機化合物がナノメートルオーダーで微分散しており、無機化合物の含有量の多い有機無機複合体が提供される。この有機無機複合体は、有機材料の有する成型性や柔軟性と、各種金属化合物が持つ機能(例えば、硬度、触媒能、絶縁性、半導体性、電子導電性、イオン導電性、高比表面積、高耐

熱性、耐摩耗性、又は温度変化や吸湿に対する寸法安定性等)とを兼備している。

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/113444 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明細書

有機無機複合体およびその製造方法

5

技術分野

本発明は、無機化合物を含有する有機無機複合体及びその製造方法に関する。
本願は、2003年6月25日に日本国特許庁に提出された特願2003-180968号に基づく優先権を主張し、その内容をここに援用する。

10

背景技術

有機ポリマーが持つ加工性、柔軟性等の特性と、無機化合物が持つ耐熱性、耐摩耗性等、表面硬度等の特性を付与することを目的としてシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア等の無機微粒子を有機ポリマー内に複合化することは広く検討されている。この方法によって複合化の効果を十分に発揮するためには、粒径が極力小さい無機微粒子を、高い充填率で複合化することが好ましい。無機微粒子の粒径が小さくなると、無機微粒子の重量当たりの表面積が大きくなり有機材料と無機微粒子との界面領域が広くなることで高い補強効果が期待できる（面積効果）。また、無機微粒子の充填率が高くなると、当然複合化の効果が大きくなる（体積効果）。しかしながら、粒径の小さい無機粒子を高い充填率で有機ポリマーに複合化しようとする、無機粒子の有機ポリマー内での分散性が悪くなり、凝集性が増大し目的とする諸特性を得られなくなるという問題があった。

また、無機粒子は有機ポリマーとは表面特性、比重、熱安定性、薬品不溶性の点で本質的に異なるため、無機粒子を均一に高い充填率で微分散状態にすることは極めて困難である。加えて、ナノメートルオーダーの無機微粒子は通常高価な上、飛散等の恐れがあり取り扱い性が悪い。また、エクストルーダー等の大型分散器を用いて無機微粒子を有機マトリクスに強制的に混合しようとしても、多量の熱エネルギーを必要とする（例えば特許文献1参照。）。特許文献1の実施例1では200℃での熔融混練処理を行なっている。

一方で、金属アルコキシドを加水分解重縮合反応させて金属酸化物とする、い

わゆるゾルーゲル法を利用し、有機ポリマーにナノメートルオーダーの金属酸化物を複合化する方法も広く検討されている（例えば、特許文献2及び3参照。）。この方法では、有機ポリマー中への金属化合物の均一な微分散が容易である上、常温～150℃程度の比較的低い温度で重縮合反応が生じるためにエネルギー的にも有利である。しかしながら、加水分解、及び重縮合の反応にそれぞれ長時間を要するため製造効率が極めて低い問題点がある。特許文献2の実施例1では加水分解のために室温で48時間攪拌処理した後、重縮合に100℃付近で21時間を要している。また、特許文献3でも同様にそれぞれの反応に室温下で1日の後、更に80℃下で1日を要している。

- 10 ゾルーゲル法で有機無機複合体を得るためにはゾルーゲル反応を起こし得る金属アルコキシドが必須である。そのため、アルコキシドを形成しない金属種では複合化自体が不可能である。また、金属アルコキシド類は一般的に高価な材料であるため、複合体の高価格化は免れない。

- 15 また、ポリアミドとガラスとの複合体の製造方法が知られている（例えば、特許文献4参照。）。特許文献4に記載の発明は水、水ガラス、ジアミンモノマーを含む水溶液相（A）と、有機溶媒、アシル化したジカルボン酸モノマーを含む有機溶液相（B）とを接触させ、両溶液相の界面にてモノマーの重縮合反応を行わせることにより、ガラスとポリアミドとの複合体を、安価な水ガラスを用いて容易に製造することができる。しかしながら、該発明により無機組成としてポリアミドに導入できるのはガラスのみのため、複合体に付与できる機能は、熱的、機械的な安定性にとどまっており、それ以外の機能は付与することができなかった。

（特許文献1）

特開平6-279615号公報

（特許文献2）

- 25 特開平8-157735号公報

（特許文献3）

特開平8-319362号公報

（特許文献4）

特開平10-176106号公報

発明の開示

5 本発明が解決しようとする課題は、有機ポリマー中に無機化合物の粒子が高い含有率で均一に微分散した有機ポリマーと無機化合物との有機無機複合体を提供することにある。また、該有機無機複合体の容易な製造方法を提供することにある。

10 本発明者らは、ジカルボン酸ハロゲン化物、ジクロロホルメート化合物およびホスゲン系化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を有機溶媒に溶解した有機溶液（A）と、

少なくとも一種のアルカリ金属元素と、周期表第3～第12族の遷移金属元素又は周期表第13～16族の典型金属元素との金属酸化物、金属水酸化物および金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属化合物とジアミンとを含有する塩基性の水溶液（B）と

15 を混合攪拌し、反応させることにより、有機ポリマーと様々な種類の金属化合物との複合体（以下、有機無機複合体と言う。）を常温、常圧下での1ステップの迅速な反応により簡便に製造でき、この有機無機複合体は、有機ポリマー中にナノメートルサイズの無機化合物が高い含有率で均一に微分散していることを見出して本発明を完成するに至った。

20 すなわち本発明は、ポリアミド、ポリウレタンおよびポリ尿素からなる群から選ばれる少なくとも一種の有機ポリマーと、

25 該有機ポリマーのマトリックス中に微分散された、周期表第3～第12族の遷移金属元素又は周期表第13～16族の典型金属元素の金属酸化物、金属水酸化物および金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種の無機化合物の微粒子と

を含む有機無機複合体であって、前記無機化合物の微粒子の平均粒子径が1 μ m以下であり、前記複合体100質量%中の無機化合物微粒子の含有率が20～80質量%である有機無機複合体を提供する。

本発明の有機無機複合体は、有機ポリマーマトリックス中に無機化合物がナノメ

ートルオーダーで微分散している。また、無機化合物の含有量も多い。そのため有機材料の有する成型性や柔軟性と、各種金属化合物が持つ機能（例えば、硬度、触媒能、絶縁性、半導体性、電子導電性、イオン導電性、高比表面積、高耐熱性、耐摩耗性、又は温度変化や吸湿に対する寸法安定性等）とを兼備した有機無機複
5 合体である。

また、本発明は、ジカルボン酸ハロゲン化物、ジクロロホルメート化合物およびホスゲン系化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を有機溶媒に溶解した有機溶液（A）と、

少なくとも一種のアルカリ金属元素と、周期表第3～第12族の遷移金属元素
10 又は周期表第13～16族の典型金属元素との金属酸化物、金属水酸化物および金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属化合物と、ジアミンとを含有する塩基性の水溶液（B）と

を混合攪拌し、反応させる有機無機複合体の製造方法を提供する。

15

図面の簡単な説明

図1は、実施例1で得られたアルミナ／ポリアミド複合体中の無機化合物粒子の構造を示す透過型電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための最良の形態

20 以下に本発明をさらに詳細に説明する。

本発明の有機無機複合体は、ジカルボン酸ハロゲン化物、ジクロロホルメート化合物およびホスゲン系化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を有機溶媒に溶解した有機溶液（A）と、

少なくとも一種のアルカリ金属元素と、周期表第3～第12族の遷移金属元素
25 又は周期表第13～16族の典型金属元素との金属酸化物、金属水酸化物および金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属化合物（以下、金属化合物（1）と言う。）と、ジアミンとを含有する塩基性の水溶液（B）と

を接触させ、重縮合反応を行うことにより得ることができる。

この製造方法では、常温、常圧下での10秒～数分程度の攪拌操作により、有

機溶液 (A) 中のモノマーと水溶液 (B) 中のジアミンとが迅速に反応し有機ポリマーが収率よく得られる。その際、金属化合物 (1) 中のアルカリ金属が、重合の際に発生するハロゲン化水素の除去剤として作用することで有機ポリマーの重合反応を促進すると同時に、金属化合物 (1) 中のアルカリ金属元素以外の金属元素を有する金属化合物 (以下、金属化合物 (2) とする。) が固体へと転化する。その際、有機ポリマーの重合反応と金属化合物 (2) の固体への転化とは、どちらか一方のみが生じることはなく平行して起こるため、金属化合物微粒子が有機ポリマーに微分散した有機無機複合体が得られる。

(有機溶液 (A) に用いる有機溶媒)

10 有機溶液 (A) に用いる有機溶媒として水に対して非相溶の有機溶剤を用いた場合、生じる重縮合反応は有機溶液 (A) と水溶液 (B) の界面のみで生じる界面重縮合反応となる。この場合は得られる有機ポリマーの分子量を容易に高くすることができるため、繊維形状の複合体が得られやすい。また、有機溶液 (A) と水溶液 (B) の界面で生じた複合体膜を引き上げつつ紡糸することで、強度の
15 高い長繊維を得ることもできる。

一方、有機溶媒として水に対して相溶する有機溶剤を用いた場合には、有機溶媒と水とが乳化した状態で重合が生じるため、粉体形状の複合体が容易に得られる。

本発明での有機溶液 (A) に用いる有機溶媒としては上記の有機溶液 (A) 中の各種モノマーやジアミンとは反応せず、有機溶液 (A) 中の各種モノマーを溶解させるものであれば特に制限なく用いることができる。このうち水と非相溶の有機溶媒としてはトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、*n*-ヘキサン等の脂肪族炭化水素類、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素類、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素類を挙げることができる。

20 また、水と相溶する有機溶媒としては、テトラヒドロフラン等のエーテル類、メチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類などを代表的な例として挙げる
25 ことができる。

(ジカルボン酸ハロゲン化物)

本発明での有機溶液 (A) に用いるジカルボン酸ハロゲン化物としては、コハ

ク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸の酸ハロゲン化物、およびイソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸の酸ハロゲン化物、あるいはこれら芳香環の水素をハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基などで置換した芳香族ジカルボン酸の酸ハロゲン化物などが例として挙げられる。これらは単独で、または2種以上を組み合わせて使用することができる。なかでも、アジポイルクロライド、アゼラオイルクロライド、セバシルクロライド等の脂肪族のジカルボン酸の酸ハロゲン化物を使用すると、繊維状の有機無機複合体を容易に得ることができ、該複合体を不織布等へ加工することもできる。

(ジクロロホルメート化合物)

- 10 本発明での有機溶液 (A) に用いるジクロロホルメート化合物としては、1, 2-エタンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール等の脂肪族ジオール類や、1 個または2個以上の芳香環に水酸基を2個持つレゾルシン (1, 3-ジヒドロキシベンゼン)、ヒドロキノン (1, 4-ジヒドロキシベンゼン)、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 2'-ビフェノール、ビスフェノールS、ビスフェノールA、テトラメチルビフェノール等の2価フェノール類の水酸基を全てホスゲン
- 15 化処理によりクロロホルメート化したものを挙げるることができる。これらは単独で、または2種以上を組み合わせて使用することができる。

(ホスゲン系化合物)

- 20 本発明での有機溶液 (A) に用いるホスゲン系化合物としてはホスゲン、ジホスゲンおよびトリホスゲンを挙げるることができる。これらは単独で、または兩種を組み合わせて使用することができる。

本発明では有機溶液 (A) に用いるモノマーを選択することにより、有機無機複合体のマトリクス有機ポリマーを変えることができる。モノマーとしてジカルボン酸ハロゲン化物を用いた場合はポリアミドを、ジクロロホルメート化合物を用いた場合はポリウレタンを、ホスゲン系化合物を用いた場合にはポリ尿素を、

25 水溶液 (B) との反応によって得ることができる。

(ジアミン)

本発明での水溶液 (B) に用いるジアミンとしては、有機溶液 (A) 中の各モ

ノマーと反応し、有機ポリマーを生成するものであれば特に制限なく用いることができ、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 8-ジアミノオクタンなどの脂肪族ジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 5-ジアミノナフタレン、1, 8-ジアミノナフタレン、2, 3-ジアミノナフタレンなどの芳香族ジアミン、あるいはこれら芳香環の水素をハロゲン原子、ニトロ基、またはアルキル基などで置換した芳香族ジアミンなどが例として挙げられる。これらは単独または2種以上を組み合わせ用いてもよい。なかでも、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン等の脂肪族ジアミンを使用すると、繊維状の有機無機複合体を容易に得ることができ不織布等へも加工することができるため特に好ましい。

本発明での有機溶液(A)及び水溶液(B)中のモノマー濃度は、重合反応が十分に進行すれば特に制限されないが、各々のモノマー同士を良好に接触させる観点から、0.01～3モル/Lの濃度範囲が好ましく、特に0.05～1モル/Lが好ましい。

本発明の有機無機複合体はパルプ形状を有することができる。このパルプ形状は、繊維径が20 μ m以下であり、かつアスペクト比が10以上のパルプ形状であることが好ましい。

本発明の有機無機複合体は、有機ポリマーのマトリックス中に微分散する、周期表第3～第12族の遷移金属元素又は周期表第13～16族の典型金属元素の金属酸化物、金属水酸化物および金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種の無機化合物の微粒子を有する。

ここで言う遷移金属元素とは、銅や亜鉛を含めた周期表第11族及び第12族も含めた広義の意味での遷移金属元素を意味している。具体的には、本発明で言う周期表第3～第12族の遷移金属元素とは、周期表の21Sc～30Znまでと、39Y～48Cdまでと、57La～80Hgまでと、89Ac以上の金属元素を意味する。

また、周期表第13～16族の典型金属元素とは、周期表の13Al、31Ga

a、32Ge、49In、50Sn、51Sb、81Tl、82Pb、83Bi
および84Poを意味する。

本発明での水溶液(B)に用いる、金属化合物(1)としては、金属酸化物が最も好ましい。また、金属化合物(1)の例として、一般式 $A_xM_yB_z$ として
5 表すことができる化合物を挙げることができる。但し、Aはアルカリ金属元素であり、Mは周期表第3～第12族の遷移金属元素又は周期表第13～16族の典型金属元素であり、BはO、CO₃、OHからなる群から選ばれる少なくとも一種の基であり、x、y、zは、A、MとBの結合を可能とする数である。上記一般式 $A_xM_yB_z$ で表される化合物は、水に完全または一部溶解し塩基性を示すものが好ましい。また、金属化合物(1)中のアルカリ金属が、重合の際に発生する
10 ハロゲン化水素の除去剤として作用することにより除かれた残りの金属化合物(2)が水に殆どまたは全く溶解しない金属化合物(1)が、より効率的に有機ポリマーに金属化合物を複合化することができるため好ましい。

本発明で用いられる金属化合物(1)の内、上記一般式中のBがOである化合物としては、亜鉛酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、亜クロム酸ナトリウム、
15 亜鉄酸ナトリウム(ナトリウムフェライト)、モリブデン酸ナトリウム、スズ酸ナトリウム、タンタル酸ナトリウム、チタン酸ナトリウム、バナジン酸ナトリウム、タングステン酸ナトリウム、ジルコン酸ナトリウム等のナトリウム複合酸化物や、亜鉛酸カリウム、アルミン酸カリウム、亜クロム酸カリウム、モリブデン酸カリウム、スズ酸カリウム、マンガン酸カリウム、タンタル酸カリウム、鉄酸カリウム、
20 チタン酸カリウム、バナジン酸カリウム、タングステン酸カリウム、金酸カリウム、銀酸カリウム、ジルコン酸カリウム、アンチモン酸カリウム等のカリウム複合酸化物、アルミン酸リチウム、モリブデン酸リチウム、スズ酸リチウム、マンガン酸リチウム、タンタル酸リチウム、チタン酸リチウム、バナジン酸リチウム、
25 タングステン酸リチウム、ジルコン酸リチウム等のリチウム複合酸化物のほかルビジウム複合酸化物、セシウム複合酸化物を好適に用いることができる。

上記一般式中のBがCO₃とOHとの双方の基を含む金属化合物(1)としては、炭酸亜鉛カリウム、炭酸ニッケルカリウム、炭酸ジルコニウムカリウム、炭酸コバルトカリウム、および炭酸スズカリウム等を例示することができる。

これらの金属化合物（１）は水に溶解させて用いるため、水和物であっても良い。また、これらは単独で、または２種以上を組み合わせで使用することができる。

本発明での水溶液（Ｂ）には水ガラスが含まれてもよい。水ガラスを共存させた状態で重合反応を行わせることで、有機ポリマーと金属化合物とシリカとからなる複合体を得ることができる。使用する水ガラスとしては、J I S K 1 4 0 8 に記載された水ガラス１号、２号、３号などの $A_2O \cdot nSiO_2$ の組成式で表され、 A がアルカリ金属元素、 n の平均値が１．８～４のものが挙げられる。水ガラス中に含まれるアルカリ金属もまた、金属化合物（１）中のアルカリ金属と同様に、重合の際に発生する酸の除去剤として作用することで、重合反応を促進する。

有機無機複合体中の金属化合物（２）の粒子の含有率は、水溶液（Ｂ）中の金属化合物（１）の濃度を調整することによって制御できる。本発明の有機無機複合体に含まれる金属化合物（２）の粒子の含有率は有機無機複合体（Ａ）の全質量に対して２０～８０質量％の範囲である。金属化合物（２）の含有率が２０質量％未満であると、金属化合物（２）が有機無機複合体に与える金属化合物固有の機能が不十分である。８０質量％を越えて多すぎると、有機無機複合体に与える有機ポリマーの機能が低下することにより、加工性に乏しくなったり、紙として用いる場合には抄紙物の強度が小さくなったりする弊害が現れる。

水溶液（Ｂ）中の金属化合物（１）の濃度は、有機溶液（Ａ）及び水溶液（Ｂ）中のモノマー濃度によってある程度は決定されるが、有機無機複合体の高収率を維持し、且つ重合時の過剰な発熱により生じうる有機溶液（Ａ）中のモノマーと水との副反応を防止する理由から、１～５００ｇ／Ｌの範囲が好ましい。

金属化合物の含有率が少ない有機無機複合体を製造することを目的として、水溶液（Ｂ）中の金属化合物（１）の濃度を低くした場合には、合成系内のアルカリ金属量が不足することに起因して、重縮合反応時に生じるハロゲン化水素を反応を進行させるのに十分に中和できなくなる場合がある。その場合には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムなどの酸受容体を水溶液（Ｂ）に添加したり、上記酸受容体の溶液を合成系に後添加してもよい。

本発明では水溶液（B）に用いる金属化合物（1）が前記ジアミンより高い塩基性を有することが好ましい。より具体的には、水溶液（B）中の金属化合物（1）が溶解することによるpH値が、水溶液（B）中のジアミンが溶解することによるpH値よりも高いことが好ましい。金属化合物（1）中のアルカリ金属は、重縮合反応時に生じるハロゲン化水素を中和して重縮合反応を促進させる作用を有することはすでに述べた。この時金属化合物（1）が有する塩基性がジアミンが有する塩基性よりも低いと、重縮合反応時に生じるハロゲン化水素が金属化合物（1）中のアルカリ金属と反応せずにジアミンと反応する副反応が優先的に生じる。その結果ジアミンが消費され、ポリマーの収率が大きく低下してしまう恐れがある。加えて、この副反応が生じると金属化合物（1）は該化合物中のアルカリ金属が除去されないため、金属化合物（2）に転化せず、水溶液（B）中に溶解状態で残存し有機ポリマーとの複合化が生じなくなるため、金属化合物の収率も大幅に低下する。

金属化合物（1）が持つ塩基性が低い場合は、これよりも更に塩基性が低いジアミンを選択することで、目的とする重合反応を収率よく行わせることができる。ジアミンが脂肪族の場合は、炭素数が少ないほど塩基性が低くなる傾向がある。またジアミンが芳香族の場合はいずれの化合物でも一般的に塩基性が低いため好適に用いることができる。

また、本発明では有機溶液（A）と水溶液（B）とを良好に接触させることを目的として公知慣用の界面活性剤を用いることができる。

本発明での有機無機複合体の製造装置は、有機溶液（A）と水溶液（B）とを良好に接触反応させることができる製造装置であればとくに限定されず連続式、バッチ式のいずれの方式でも可能である。連続式の具体的な装置としては大平洋機工株式会社製「ファインフローミルFM-15型」、同社製「スパイラルピンミキサSPM-15型」、あるいは、インダク・マシネンバウ・ゲーエムベー（INDAG Maschinenbau GmbH）社製「ダイナミックミキサDLM/S215型」などが挙げられる。バッチ式の場合は有機溶液と水溶液の接触を良好に行わせる必要があるのでプロペラ状翼、マックスブレンド翼やファウドラ翼等を持つような汎用の攪拌装置を用いることができる。

有機溶液（A）中の成分に脂肪族ジカルボン酸ハロゲン化物を、水溶液（B）中の成分に脂肪族ジアミンを用いた場合には、重合操作の際に強固なゲル状物が生成する場合がある。その場合にはゲルを破砕し反応を進行させるために高い剪断力を持つミキサーを用いることが好ましく、例としてはオスタライザー（OSTERIZER）社製ブレンダーなどが挙げられる。

有機溶液（A）と水溶液（B）とを重縮合反応させる温度は、例えば $-10 \sim 50^{\circ}\text{C}$ の常温付近の温度範囲で十分に反応が進行する。加圧、減圧も一切必要としない。また、重合反応は用いるモノマーや反応装置にもよるが通常10分程度の短時間で完結する。

- 10 本発明の有機無機複合体には無機化合物として、周期表第3～第12族の遷移金属元素又は周期表第13～16族の典型金属元素の金属酸化物、金属水酸化物および金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種の無機化合物が含まれる。この無機化合物としては、金属酸化物が好ましい。金属酸化物としては、酸化アルミニウム、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化マンガン、酸化モリブデンおよび酸化タングステンなどが挙げられる。この中でも、微粒子の平均粒子径が小さく、微分散性が良好であるため、酸化アルミニウムが好ましい。
- 15 一方、本発明の有機無機複合体の有機ポリマーは合成の際に有機溶液に用いるモノマーの選択により、ポリアミド、ポリウレタン、又はポリ尿素となる。有機ポリマー中の無機化合物の分散形状は、無機化合物である金属化合物（2）と有機ポリマーとの組み合わせによって異なる。この組み合わせのなかでは、特にポリアミドの有機ポリマーマトリックスに酸化アルミニウムの微粒子が微分散した有機無機複合体が好ましい態様として挙げられる。
- 20

- 分散形状の測定は下記の測定法で行う。まず、有機無機複合体を 170°C 、 $20\text{ MPa}/\text{cm}^2$ 、の条件で2時間熱プレスを行い、厚さ約1mmの有機無機複合体からなる薄片を得る。次にこれをマイクロトームを用いて厚さ75nmの超薄切片とする。得られた切片を日本電子社製透過型電子顕微鏡「JEM-200CX」にて100000倍の倍率で観察する。本発明実施例の無機化合物は暗色の像として、明るい有機ポリマーに微分散しているのが観察された。100個の無機化合物の微粒子の粒子径を測定し、その平均値を無機化合物の平均粒子径と
- 25

した。

(酸化アルミニウム／ポリアミド)

無機化合物が酸化アルミニウムであり、有機ポリマーが脂肪族ポリアミドの場合は、厚さ約1 nm、平面長さ約20 nmの板状の酸化アルミニウム微粒子が、
5 粒子同士が平面方向に連結したいわゆる二次元ネットワーク構造をとって、ポリアミドマトリクス中に分散しているのが観察された。

(酸化スズ／ポリアミド)

無機化合物が酸化スズであり、有機ポリマーが脂肪族ポリアミドの場合は、直径が約100～1000 nmの球状の酸化スズ微粒子が各々独立した状態でポリ
10 アミドマトリクス中に分散しているのが観察された。

(酸化アルミニウム／ポリ尿素)

無機化合物が酸化アルミニウムであり、有機ポリマーが脂肪族ポリ尿素の場合は、直径が約10 nmの球状の酸化アルミニウム微粒子が粒子同士があらゆる方向に連結した、いわゆる三次元ネットワーク次元ネットワーク構造をとって、ポリ
15 リ尿素マトリクス中に分散しているのが観察された。

(酸化スズ／ポリ尿素)

無機化合物が酸化スズであり、有機ポリマーが脂肪族ポリ尿素の場合は、直径が約100～1000 nmの球状の金属酸化物微粒子が各々独立した状態でポリ
尿素マトリクス中に分散しているのが観察された。

20 (酸化アルミニウム／ポリウレタン)

無機化合物が酸化アルミニウムであり、有機ポリマーが脂肪族ポリウレタンの場合は、直径が約10 nmの球状の酸化アルミニウム微粒子の粒子同士があらゆる方向に連結した、いわゆる三次元ネットワーク構造をとって、ポリウレタンマトリクス中に分散しているのが観察された。

25 (酸化スズ／ポリウレタン)

無機化合物が酸化スズであり、有機ポリマーが脂肪族ポリウレタンの場合は、直径が約100～1000 nmの球状の金属酸化物微粒子が各々独立した状態でポリウレタンマトリクス中に分散しているのが観察された。

(平均粒子径)

本発明の有機無機複合体中の無機化合物の微粒子の平均粒子径は、複合化のより高い効果が得られる点で、500nm以下が好ましく、150nm以下がより好ましく、更に100nm以下であることが最も好ましい。

5 実施例

以下に実施例を用いて本発明を更に具体的に説明する。特に断らない限り、「部」は「質量部」を表す。

(実施例1) (酸化アルミニウム (アルミナ) /ポリアミド複合体)

- 10 イオン交換水81.1部に1,6-ジアミノヘキサン1.58部、アルミン酸ナトリウム・n水和物 (メタアルミン酸ソーダ (NaAlO_2) とオルトアルミン酸ソーダ (Na_3AlO_3) の共溶物で $\text{Al}/\text{NaOH}=0.8$ のもの) 2.96部を入れ、室温で15分間攪拌し、均質透明な水溶液 (B) を得た。室温下でこの水溶液をオスタライザー社製ブレンダー瓶中に仕込み、毎分10000回転で攪拌しながら、アジポイルクロライド2.49部をトルエン44.4部に溶解させた有機溶液 (A) を20秒かけて滴下した。生成したゲル状物をスパチュラで
- 15 砕き、さらに毎分10000回転で40秒間攪拌した。この操作で得られたパルプ状の生成物が分散した液を、直径90mmのヌッチェを用い目開き4 μm のろ紙上で減圧濾過した。ヌッチェ上の生成物をメタノール100部に分散させ、スターラーで30分間攪拌し減圧濾過することで洗浄処理を行った。引き続き同様な洗浄操作を蒸留水100部を用いて行い、白色の有機無機複合体ウェットケーキを得た。
- 20

- 得られた有機無機複合体を、蒸留水に0.2g/dLの濃度に分散させた分散液200gを直径55mmのヌッチェを用い目開き4 μm のろ紙上で減圧濾過した。得られたケーキを170℃、5MPa/cm²、の条件で2分間熱プレスを行い不織布を作成した。
- 25

(実施例2) (酸化スズ/ポリアミド複合体)

水溶液 (B) としてイオン交換水81.8部に1,4-ジアミノブタン1.2

0部、スズ酸ナトリウム・3水和物 ($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 3.96部を入れ
25℃で15分間攪拌し、均質透明な水溶液を用意した。有機溶液 (A) として
セバコイルクロリド 3.26部をトルエン 44.4部に溶解させた有機溶液を用
意した。これらの原料溶液を用いた以外は実施例1に記載した方法と同様に
5 白色の有機無機複合体を得た。また、実施例1に記載した方法と同様の方法によ
って不織布を作成した。得られた不織布は柔軟性に富むものであった。

(実施例3) (酸化ジルコニウム／ポリアミド複合体)

水溶液 (B) としてイオン交換水 81.1部に1,6-ジアミノヘキサン 1.
10 58部と炭酸ジルコニウムカリウム ($\text{K}_2[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]$) 3.79
部を入れ攪拌して得られた均質溶液を用いた以外は、実施例1に記載した方法と
同様にして、白色の有機無機複合体を得た。また、実施例1に記載した方法と同
様の方法によって不織布を作成した。得られた不織布は柔軟性に富むものであ
った。

15

(比較例1) (熔融混練法により作成した酸化アルミニウム／ポリアミド複合体)

ポリマーとしてナイロン66ペレット 80.0部と平均粒子径 100nmの酸
化アルミニウム粉末 20.0部とを、ツバコー製小型2軸押し出し機MP201
5中で270℃で熔融混練することで、ペレット状の有機無機複合体を得た。混
20 練操作に先立つ原料仕込み操作は、酸化アルミニウムの粒径が極めて小さいこと
による粉体の飛散が生じやすく極めて困難であった。

上記実施例1～3および比較例1で得られた有機無機複合体、および不織布に
ついて、下記の項目の測定、あるいは試験を行い、得られた結果を表1に示した。

(1) 無機化合物含有率 (灰分) の測定法

25 有機無機複合体に含まれる無機化合物の含有率の測定法は下記の通りである。

有機無機複合体を絶乾後に精秤 (複合体質量) し、これを空气中、700℃で
3時間焼成し有機ポリマー成分を完全に焼失させ、焼成後の質量を測定し灰分質
量 (= 無機化合物質量) とした。下式により無機化合物含有率を算出した。

$$\text{無機化合物含有率 (質量\%)} = (\text{灰分質量} / \text{複合体質量}) \times 100$$

(2) 有機無機複合体中の金属化合物種の検証

実施例 1～3 の不織布を 3 cm×3 cm の正方形に切り出し、これを開口部が直径 20 mm の測定用ホルダーにセットし測定用試料とした。該試料を理化学電気工業株式会社製蛍光 X 線分析装置「ZSX100e」を用いて全元素分析を行った。得られた全元素分析の結果を用い、測定用試料の試料データ（与えたデータは、試料形状：フィルム、化合物種：酸化物、補正成分：セルロース、実測した試料の面積当たりの質量値）を装置に与えることにより、FP 法（Fundamental Parameter 法：試料の均一性、表面平滑性を仮定し装置内の定数を用いて補正を行い成分の定量を行う方法）にて該複合体中の元素存在割合を算出した。いずれの実施例で得られた試料でも目的とする金属化合物が大量に存在していることが示された。尚、本方法で測定した目的とする金属化合物の含有率は 0.5 質量% の誤差範囲内で（1）で得られた無機化合物含有率の算出結果と一致した。

(3) アルカリ金属除去率の算出

また、（2）で測定した不織布中のアルカリ金属量と原料仕込み時のアルカリ金属含有率を用いて以下の式により算出した

$$\text{アルカリ金属除去率 (\%)} = (1 - R) \times 100$$

$$R = \text{不織布中アルカリ金属含有率 (\%)} / \text{仕込み時アルカリ金属含有率 (\%)}$$

(4) 無機化合物の粒子径測定

有機無機複合体を 170℃、20 MPa/cm² の条件で 2 時間熱プレスを行い、厚さ約 1 mm の有機無機複合体からなる薄片を得た。これをマイクロトームを用いて厚さ 75 nm の超薄切片とした。得られた切片を日本電子社製透過型電子顕微鏡「JEM-200CX」にて 100000 倍の倍率で観察した。無機化合物は暗色の像として、明るい有機ポリマーに微分散しているのが観察された。100 個の無機化合物粒子の粒径を測定し、その平均値を無機化合物平均粒径とした。図 1 には、実施例 1 で得られたアルミナ／ポリアミド複合体の透過型電子顕微鏡写真を示した。

(5) 有機無機複合体の収率の算出

有機無機複合体の収率 (%) を以下の式で算出した。但し、実際に生成した質

量を有機無機複合体の全質量とした。

収率 (%) = [生成有機無機複合体の全質量 / (理論収率での金属化合物質量 + 理論収率での有機ポリマー質量)] × 100

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
無機化合物	Al_2O_3	SnO_2	ZrO_2	Al_2O_3
無機化合物含有率 (質量%)	41	52	43	18
アルカリ金属除去率 (%)	99	98	99	—
無機化合物平均粒径 (nm)	10	300	120	1800
収率 (%)	78	82	79	—

5 表 1 で示された通り、比較例 1 では無機化合物として平均粒子径 100 nm の酸化アルミニウム粉末を使用したにもかかわらず、混練の工程で無機化合物の凝集が生じ、得られた有機無機複合体中の無機化合物（酸化アルミニウム）の微粒子の平均粒子径は、1800 nm (1.8 μm) となり、ナノメートルオーダーの複合を行うことができなかった。

10 一方、実施例 1 から 3 に示されたとおり、本発明によって得られた有機無機複合体では、金属化合物 (1) を構成しているアルカリ金属がほぼ完全に除去された化合物として、有機ポリマー中に均一に複合されていることが明らかとなった。また、その無機化合物の微粒子の粒子サイズはナノメートルオーダーと微粒子状態な上、無機化合物の含有率も 40 質量%以上にする事ができた。また上記の

15 特徴を持つ有機無機複合体を、常温常圧下での短時間の操作で得ることができた。

産業上の利用可能性

本発明の有機無機複合体は、有機ポリマーマトリクス中に無機化合物がナノメートルオーダーで微分散している。また、無機化合物の含有量も多い。そのため

20 有機材料の有する成型性や柔軟性と、各種金属化合物が持つ機能（例えば、硬度、触媒能、絶縁性、半導体性、電子導電性、イオン導電性、高比表面積、高耐熱性、耐摩耗性、又は温度変化や吸湿に対する寸法安定性等）とを兼備した有機無機複

合体である。従って、本発明の有機無機複合体は産業上極めて有用である。

請求の範囲

1. ポリアミド、ポリウレタンおよびポリ尿素からなる群から選ばれる少なくとも一種の有機ポリマーと、

5 該有機ポリマーのマトリックス中に微分散された、周期表第3～第12族の遷移金属元素又は周期表第13～16族の典型金属元素の金属酸化物、金属水酸化物および金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種の無機化合物の微粒子と、

10 を含む有機無機複合体であって、前記無機化合物の微粒子の平均粒子径が1 μ m以下であり、前記複合体100質量%中の無機化合物微粒子の含有率が20～80質量%である有機無機複合体。

15 2. 前記周期表第3～第12族の遷移金属元素又は周期表第13～16族の典型金属元素が、アルミニウム、ジルコニウム、亜鉛、スズおよびチタンである請求項1に記載の有機無機複合体。

3. 前記無機化合物が金属酸化物である請求項1に記載の有機無機複合体。

20 4. 前記金属酸化物が、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化スズおよび酸化チタンからなる群から選ばれる少なくとも一種の無機化合物である請求項1に記載の有機無機複合体。

25 5. 前記有機無機複合体が、繊維径が20 μ m以下でアスペクト比が10以上のパルプ形状を有する請求項1に記載の有機無機複合体。

6. 前記無機化合物の微粒子の平均粒子径が100 nm以下である請求項1に記載の有機無機複合体。

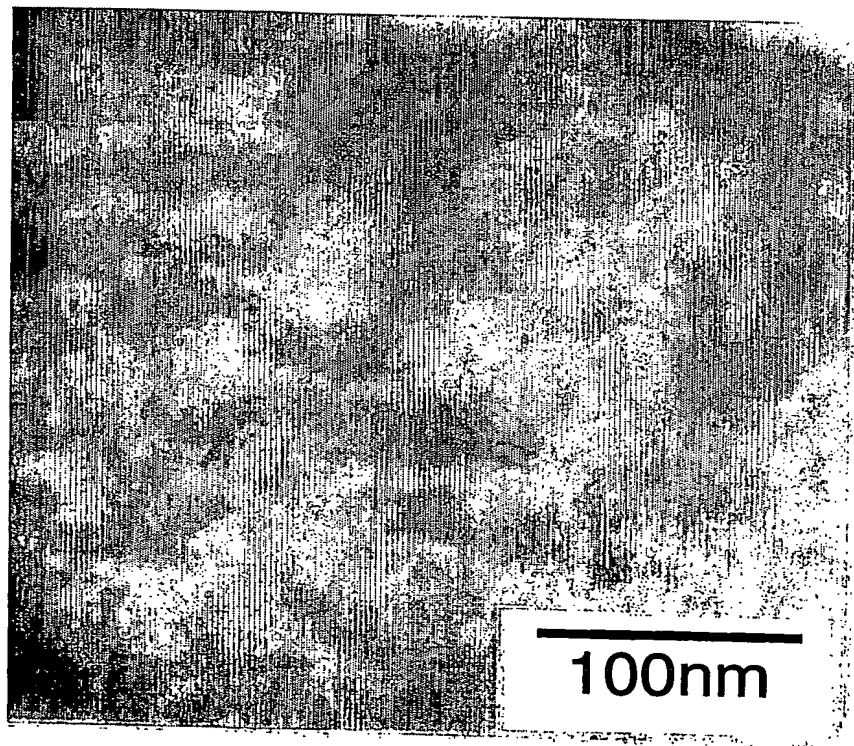
7. 前記有機無機複合体が、更に、シリカを含有する請求項1に記載の有機無

機複合体。

8. ジカルボン酸ハロゲン化物、ジクロロホルレート化合物およびホスゲン系化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を有機溶媒に溶解した有機溶液 (A) と、
- 5 少なくとも一種のアルカリ金属元素と、周期表第 3 ～ 第 12 族の遷移金属元素又は周期表第 13 ～ 16 族の典型金属元素と、の金属酸化物、金属水酸化物および金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属化合物と、ジアミンとを含有する塩基性の水溶液 (B) と
- 10 を混合攪拌し、反応させる請求項 1 に記載の有機無機複合体の製造方法。

1/1

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009296

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L77/00, C08K3/18, C08G69/00, C08L75/02, C08L75/04,
D01F6/90, D21H13/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C08L75/02, C08L75/04,
C08G69/00-69/50, D01F6/90, D21H13/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-261976 A (Otsuka Chemical Co., Ltd., Kawai Sekkai Kogyo Kabushiki Kaisha), 26 September, 2001 (26.09.01), Claim 1; Par. No. [0011] (Family: none)	1-4
X	JP 2002-20603 A (Kao Corp.), 23 January, 2002 (23.01.02), Claim 3; Par. Nos. [0008], [0009] & US 2002-25997 A1 & EP 1172410 A2	1-5
X	JP 10-508342 A (Hoechst Celanese Corp.), 18 August, 1998 (18.08.98), Claims 9, 37 & WO 1995/031593 A1 & EP 0599231 A1 & US 5851668 A1	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 August, 2004 (03.08.04)

Date of mailing of the international search report
24 August, 2004 (24.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009296

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-111631 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 07 May, 1993 (07.05.93), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 10-72531 A (Toray Industries, Inc.), 17 March, 1998 (17.03.98), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 8-55707 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 27 February, 1996 (27.02.96), Full text (Family: none)	1-8
P,X	JP 2003-192890 A (Toray Industries, Inc.), 09 July, 2003 (09.07.03), Claim 4; Par. No. [0015] (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L77/00, C08K3/18, C08G69/00, C08L75/02,
C08L75/04, D01F6/90, D21H13/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C08L75/02,
C08L75/04, C08G69/00-69/50, D01F6/90, D21H13/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-261976 A (大塚化学株式会社, 河合石灰 工業株式会社) 2001. 09. 26; 請求項1, 【0011】 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 2002-20603 A (花王株式会社) 2002. 01. 23, 請求項3, 【0008】, 【0009】 & US 2002-25997 A1 & EP 117241 0 A2	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 08. 2004

国際調査報告の発送日 24. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
加賀 直人

4 J 3347

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-508342 A (ヘキスト・セラニーズ・コーポレーション) 1998. 08. 18, 請求項9, 37 & WO 1995/031593 A1 & EP 0599231 A1 & US 5851668 A1	1-5
A	JP 5-111631 A (株式会社日本触媒) 1993. 05. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 10-72531 A (東レ株式会社) 1998. 03. 17, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 8-55707 A (松下電器産業株式会社) 1996. 02. 27, 全文 (ファミリーなし)	1-8
PX	JP 2003-192890 A (東レ株式会社) 2003. 07. 09, 請求項4, 【0015】 (ファミリーなし)	1-4

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.